I.

Ueber die Condensationsprodukte des Propylens aus Propylalkohol.

II.

Weitere Untersuchungen über gechlorte und gebromte Anetholderivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

von

Paul Dieterle

aus Cannstatt.

1892

Stuttgart.

Druck von Chr. Scheufele.

I.

Ueber die Condensationsprodukte des Propylens aus Propylalkohol.

II.

Weitere Untersuchungen über gechlorte und gebromte Anetholderivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

von

Paul Dieterle

aus Cannstatt.

Stuttgart.

Druck von Chr. Scheufele.

Nachstehende Untersuchungen wurden in dem unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. C. Hell stehenden Laboratorium für organische und synthetische Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt.

Mit Freude ergreife ich diese Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Hell für das mir bei meiner Arbeit zugewendete Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0076

Ueber die Condensationsprodukte des Propylens aus Propylalkohol.

Die Condensationsprodukte des Propylens aus Propylalkohol sind noch wenig untersucht worden.

Berthelot erwähnt in den Jahresberichten 1869 S. 331 über die durch Einwirkung des Propylens auf Schwefelsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffe folgendes:

»Die bei 200 bis 220° übergegangenen Teile hatten die Zusammensetzung einer Mischung von C_nH_{2n} und $C_{12}H_{26}$. Der zwischen 250 und 260° übergegangene Teil bestand wesentlich aus $C_{15}H_{32}$ gemengt mit C_nH_{2n}; zwischen 260 und 280° destillierte ein der Formel $C_{15}H_{30}$ zukommender Teil über. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind nach Ansicht von Berthelot durch die bei der Entwicklung des Propylens entstandene schweflige Säure entstanden.«

Das aus Propylalkohol und Schwefelsäure entwickelte Propylen wurde zur Bindung der schwefligen Säure zuerst durch mehrere mit Natronlauge gefüllte Waschflaschen geleitet und sodann mit reiner concentrierter Schwefelsäure, welche sich in Gasab-

sorptionskugeln befand, zusammengebracht. Letztere nahm das Propylen begierig auf und färbte sich nach einiger Zeit gelblich, und nach dem unter starker Erwärmung vollständige Sättigung eingetreten war, rotbraun. Nach dem Erkalten schied sich über der dicklich gewordenen Flüssigkeit eine geringe Schicht eines farblosen Oeles ab.

Das von der Schwefelsäure nicht aufgenommene Propylen wurde, um keine Verluste zu erleiden, in grossen Flaschen über Wasser aufgefangen. Wurde nun dieses Gas, nachdem es in den Flaschen längere Zeit aufbewahrt war, wieder in Schwefelsäure geleitet, so erzielte man eine verhältnismässig viel grössere Menge sich abscheidenden Oeles, während dagegen die Schwefelsäure sich weniger dunkelrot färbte. Diese Erscheinung erkläre ich durch die Thatsache, dass gasförmige Körper im Entstehungszustande eine viel grössere Affinität besitzen. Kommt daher Propylen im status nascens mit Schwefelsäure in Berührung, so entstehen fast ausschliesslich harzartige Condensationsprodukte, die sich aus der Schwefelsäure nicht mehr abscheiden. Auf diese Erfahrung hin leitete ich Propylen nicht mehr direkt in Schwefelsäure ein, sondern liess es zuerst einige Zeit über Wasser stehen; dies hat auch noch den weiteren Vorteil, dass dadurch die letzten Reste von schwefliger Säure entfernt werden.

Nachdem ich auf diese Weise 3 Kilo Propylalkohol verarbeitet hatte, nahm ich die über der Schwefelsäure stehende ca. 15 gr. betragende Oelschicht ab und destillierte dieselbe mit Wasserdämpfen über. Es ging aber nur ein geringer Teil des Oeles mit über, während sich nach kurzer Zeit der grösste Teil

in eine dicke salbenähnliche Masse verwandelte, die sich nicht mehr überdestillieren liess, dagegen durch Auflösen in Aether von dem in Form einer Emulsion aufgenommenen Wasser wieder getrennt werden konnte.

Um nun zu sehen, ob die dem Oele vorher noch beigemengte geringe Menge Schwefelsäure diese mechanische Wasseraufnahme bewirkt haben könnte, behandelte ich das nun vollständig schwefelsäurefreie Oel nochmals mit Wasserdämpfen. Da dieselbe Erscheinung wiederum eintrat, so liegt demnach diese emulgierende Wirkung in der Natur des Oeles selbst.

Durch Elementaranalysen stellte ich nun fest, dass sowohl der mit Wasserdämpfen flüchtige wie der nicht flüchtige Teil des Oeles aus Kohlenwasserstoffen bestand. Die Elementaranalysen ergaben

1) für den flüchtigen Teil aus 0,2380 gr. = 0,7430 CO_2 und 0,3105 H_2O, was einem Kohlenstoffgehalt von 85,13% und einem Wasserstoffgehalt von 14,63% entspricht.

2) Für den nicht flüchtigen Teil aus 0,251 gr. = 0,7825 gr. CO_2 und 0,335 H_2O entsprechend 85,02% C und 14,82% H.

Zunächst handelte es sich darum, eine Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe herbeizuführen.

Der mit Wasserdämpfen flüchtige Teil ging zwischen 150 und 220° über. Die von 10 zu 10° aufgefangenen Fraktionen wurden wiederholt der Destillation unterworfen, um so allmählich die nieder siedenden von den höher siedenden zu trennen; allein trotz aller Vorsichtsmassregeln gelang dies nicht, das Thermometer zeigte eben immer eine ganz constante Zunahme. Verschiedene mit der Fraktion 215 bis 220° vorgenommene Dampfdichtebestimmungen liessen auf die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs von

der Zusammensetzung $C_{12}H_{24}$ schliessen, doch waren die Resultate nie vollständig übereinstimmend, da offenbar noch Spuren anderer Kohlenwasserstoffe beigemischt waren.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Teil wurde behufs Reinigung im Vacuum wiederholt überdestilliert. Hierauf nahm ich unter gewöhnlichem Druck ebenfalls eine fraktionierte Destillation vor, wobei ich zwischen 245—255° eine verhältnismässig grössere Menge erhielt. Mit einem zwischen 252 und 253° abdestillierten Teile führte ich nun mehrere Dampfdichtebestimmungen aus, deren Resultate ziemlich übereinstimmend waren.

Nr. I.

Angewandte Substanzmenge 0,1225 gr.,
Wassertemperatur 26°,
Barometerstand 742,5°,
Erhaltenes Gasvolumen 15,2 cctm.

Die daraus sich ergebende Formel

$$\frac{0{,}1225 \,.\, (1 + 0{,}003665 \,.\, 26) \,.\, 587780}{714{,}05 \,.\, 15{,}2}$$

entspricht einem Molekulargewicht von 209,2608.

Nr. II.

Angewandte Substanzmenge 0,1205 gr.,
Wassertemperatur 25°,
Barometerstand 742°,
Erhaltenes Gasvolumen 14,8 cctm.

Die daraus sich ergebende Formel

$$\frac{0{,}1205\ (1 + 0{,}003665 \,.\, 25) \,.\, 587780}{715{,}0 \,.\, 14{,}8}$$

entspricht einem Molekulargewicht von 210,4128.

Eine dritte und vierte Dampfdichtebestimmung ergab ähnliche Resultate. Dem so erhaltenen Molekulargewicht würde nun die Formel $C_{15}H_{30}$ entsprechen, welche ein solches von 210 verlangt.

Elementaranalyse.

0,2045 gr. = 0,6420 CO_2 und 0,2635 H_2O entsprechend 85,61 % C und 14,35 % H, anstatt 85,71 % C und 14,19 % H.

Aus obigen Zahlen geht nun mit Sicherheit hervor, dass der zwischen 250 und 255° übergegangene Teil fast ausschliesslich aus Pentapropylen bestand. Berthelot erwähnt in seiner Abhandlung ebenfalls eines Pentapropylens, das aber nach seiner Angabe erst zwischen 260 und 280° überging.

Beim Durchleiten von Propylen durch die Natronlauge behufs Bindung der schwefligen Säure hatte sich über derselben eine ziemliche Schicht eines schwach gelblich gefärbten Oeles abgeschieden, das einen deutlichen Geruch nach Pfefferminz zeigte und bei der Destillation sich zum grössten Teil als aus Propyläther bestehend erwies. Es blieb jedoch noch ein bräunlich gefärbter dickflüssiger Teil zurück, der sich selbst im Vacuum nicht ganz unzersetzt überdestillieren liess.

Bei näherer Untersuchung fand ich, dass derselbe aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestand; dadurch findet die von Berthelot aufgestellte Ansicht ihre Bestätigung, wonach schweflige Säure die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe veranlassen würde.

Die von dem Oele getrennte rotbraun gefärbte Schwefelsäure, welche einen durchdringenden phosphorähnlichen Geruch zeigte, nahm beim Verdünnen mit Wasser eine milchige Farbe an, und schied an der Oberfläche ein dunkel gefärbtes harziges Oel ab. Ich versuchte nun durch Erhitzen kleiner Proben von

dieser Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf verschiedene Temperaturen (70°, 80°, 90°) eine grössere Menge sich abscheidenden Oeles zu erzielen; da dies aber nicht der Fall war, so verdünnte ich etwa die Hälfte der gesamten Menge mit Wasser und destillierte das flüchtige Oel mit Wasserdämpfen über. Doch schon nach einigen Minuten, während welcher etwas flüchtiges Oel mit übergegangen war, wurde die anfangs milchige Flüssigkeit klar, während sich dagegen am Boden des Gefässes reichliche Mengen eines schwarzen Harzes absetzten.

Da nun anzunehmen war, dass die Gegenwart der freien Schwefelsäure verharzend auf die Polymerisationsprodukte einwirken könnte, verfuhr ich mit der andern Hälfte der mit Propylengas gesättigten Schwefelsäure in der Weise, dass ich dieselbe unter vorsichtigem Abkühlen langsam mit Wasser verdünnte, mit Natronhydrat neutralisierte und sodann die Flüssigkeit noch mehreremale mit Aether ausschüttelte; nach dem Abdestillieren desselben behandelte ich die dickflüssig gewordene Masse wiederum mit Wasserdämpfen. Auf diese Weise erzielte ich eine etwas grössere Menge flüchtigen Oeles, doch trat auch hier wieder reichliche Harzbildung auf.

Der mit Wasserdämpfen übergegangene Teil stellte ein gelblich gefärbtes Oel dar von phosphorähnlichem Geruch. Behufs Entfernung noch anhaftender Mengen schwefliger Säure wurde es wiederholt mit Natronlauge behandelt und mit Aether wieder ausgeschüttelt.

Es destillierte zwischen 180 und 340° über; auch hier war es unmöglich, durch fraktionierte Destillationen einzelne Kohlenwasserstoffe zu isolieren.

Verhalten der Kohlenwasserstoffe gegen Brom.

a) Der über der Schwefelsäure abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe:

Die niedriger siedenden Teile von ca. 150—260° traten mit Brom in keinerlei Reaktion, selbst nicht beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100°. Die höher siedenden Teile entfärbten Brom sofort unter Entwicklung von Spuren Bromwasserstoffs.

Aus diesem Verhalten lässt sich der Schluss ziehen, dass die niedriger siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe ringförmige Bindung besitzen, während die höher siedenden ebenfalls ungesättigten Kohlenwasserstoffe als solche mit offenen Ketten anzusehen sind.

b) Der Kohlenwasserstoffe, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen aus der mit Propylengas gesättigten Schwefelsäure erhalten wurden:

Brom wirkte schon in der Kälte unter sehr heftiger Reaktion und reichlicher Bildung von Bromwasserstoff darauf ein; das gleiche war der Fall bei den Kohlenwasserstoffen, die sich schon in der Natronlauge abgeschieden hatten.

Aus diesem Grunde nehme ich an, dass in den beiden letzten Fällen die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe erfolgt ist.

Mit Schwefelsäure eine höhere Polymerisation der niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe herbeizuführen gelang nicht.

Oxydation des Harzes.

Wie aus vorliegendem ersichtlich, haben sich beim Einleiten des Propylens in concentrierte Schwefel-

säure neben geringen Mengen verschiedener Kohlenwasserstoffe fast ausschliesslich harzartige Produkte gebildet.

Das entstandene Harz stellte eine schwarze, beinahe feste Masse dar, welche noch geringe Mengen freier Schwefelsäure enthielt, die durch öfteres Auswaschen mit Wasser entfernt werden konnten.

Behufs Oxydation wurde eine kleine Probe des Harzes, nachdem es vorher in Eisessig gelöst war, mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig allmählich versetzt, wobei schon in der Kälte lebhafte Reaktion eintrat. Nachdem ich nun so viel Chromsäure zugesetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfand, versetzte ich die dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit mit Wasser, wobei sich am Boden des Gefässes eine verkohlte schwarze Masse absetzte. Da ich nun in Betreff der Menge der zur Oxydation nötigen Chromsäure keine Anhaltspunkte hatte, so stellte ich mehrere Versuche mit geringeren Mengen Chromsäure an, erhielt aber auch so keine befriedigenden Resultate.

Eine mit Schwefelsäure und doppelchromsaurem Kali vorgenommene Oxydation verlief ebenfalls erfolglos.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Ungefähr 50—60 gr. des Harzes versetzte ich mit der entsprechenden Menge Wasser und erwärmte so lange bis ein gleichmässiger dünner Brei entstanden war. Nachdem derselbe zur vollständigen Bindung etwa noch vorhandener Schwefelsäure mit etwas Natronlauge versetzt war, trug ich nach und nach eine 5 %ige Kaliumpermanganatlösung ein und setzte dies unter gelindem Erhitzen so lange fort, bis

eine Entfärbung des Oxydationsmittels nicht mehr eintrat.

Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem reichlich entstandenen Braunstein abfiltriert, letzterer unter Zusatz von etwas Lauge nochmals mit Wasser erhitzt und wieder abfiltriert. Beim Uebersättigen des gelblich gefärbten Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure trat deutliche Trübung ein, und nach einiger Zeit setzten sich kleine, gelblich gefärbte Flocken am Boden ab. Nachdem ich die gesamte Harzmenge (ca. 600 gr) auf diese Weise behandelt hatte, zog ich die abgeschiedene Säure mit Aether aus und erhielt nach dem Abdestillieren desselben eine dunkelbraune, zähflüssige Masse, welche deutlichen Geruch nach Essigsäure zeigte. Die Ausbeute belief sich auf ca. 25 gr. Das Oxydationsprodukt wurde nun zunächst mit Wasser versetzt und die flüchtige Säure mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das Destillat zeigte saure Reaktion und deutlichen Geruch nach Essigsäure. Dasselbe sättigte ich mit kohlensaurem Natron ab und verdampfte die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne. Hierauf löste ich den schwach gelblich gefärbten Rückstand in wenig Wasser wieder auf. Nach dem Uebersättigen der filtrierten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen der dadurch wieder frei gemachten Säuren mittelst Aether erhielt ich so nach dem Verdunsten desselben eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark brennendem Geschmack.

Durch fraktionierte Destillationen gelang es mir, zwei verschieden siedende Flüssigkeiten zu erhalten, von denen die eine den Siedepunkt 117—120°, die andere den von 144—146° zeigte.

Es handelte sich nun darum, die Säuren als solche zu bestimmen. Zu diesem Zweck stellte ich die

Silbersalze der betreffenden Säuren dar. Frisch gefälltes, von überschüssigem Alkali vollständig befreites kohlensaures Silberoxyd wurde in den Säuren unter mässigem Erwärmen gelöst; nach dem Erkalten schied sich das Silbersalz aus und zwar in beiden Fällen in Form weisser Blättchen.

Bestimmung des Silbergehaltes der bei 117° übergegangenen Säure.

1) 0,243 gr. des Salzes ergaben nach dem Glühen einen Rückstand von 0,156 gr. metallischen Silbers, was einem Prozentgehalt von 64,19 Ag entspricht.
2) 0,189 gr. ergaben 0,1215 Ag = 64,28 %.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die zwischen 117 und 120° übergegangene Säure aus Essigsäure bestand, deren Salz 64,66 % Ag erfordern würde.

Bestimmung des Silbergehaltes der bei 144 und 145° übergegangenen Säure.

1) 0,2305 gr. des Salzes ergaben nach dem Glühen 0,1305 Ag = 55,17 % Ag.
2) 0,2105 gr. ergaben 0,1160 Ag = 55,10 % Ag.

Die bei 144 und 145° übergegangene Säure bestand demnach aus Isobuttersäure, deren Silbersalz 55,3 % Ag erfordern würde.

Bestimmung des nicht flüchtigen Oxydationsproduktes.

Zunächst zog ich die wässerige Flüssigkeit, in der sich das nicht flüchtige Produkt als gelblich brauner Niederschlag befand, wiederholt mit Aether aus und

erhielt so nach dem Verdunsten desselben einen syrupdicken braunen Rückstand. Behufs Reinigung löste ich denselben in ammoniakhaltigem Wasser auf und bewirkte durch Zusatz von Chlorbaryumlösung eine Fällung in der Weise, dass ich das Fällungsmittel immer nur in geringen Mengen zusetzte, den entstandenen Niederschlag abfiltrierte, um dann das Filtrat von neuem mit Chlorbaryum zu versetzen. Die so erhaltenen Fällungen waren aber zu unrein, um durch Bestimmung des Baryumgehaltes die Identität der Säure festzustellen. Ich war daher genötigt, einen andern Weg einzuschlagen. Zunächst behandelte ich die wieder vereinigten Niederschläge mit verdünnter Schwefelsäure und stellte nach dem Ausziehen der dadurch frei gemachten Säure mit Aether das Ammoniumsalz derselben wieder her. Die wässrige Lösung des Salzes, welche durch die harzigen Beimengungen stark gefärbt war, erhitzte ich unter Zusatz einer schwachen Kaliumpermanganatlösung und erzielte so eine beinahe vollständige Zerstörung der harzigen Beimengungen; denn die durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder frei gemachte Säure zeigte jetzt ein nur noch schwach gelblich gefärbtes Aussehen.

Um nun die Säure als solche festzustellen, stellte ich kleine Mengen des Baryum-, Blei- und Silbersalzes dar. Das Baryumsalz erhielt ich durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer wässrigen Lösung von Baryumnitrat; das Silbersalz durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit einer solchen von salpetersaurem Silber; in gleicher Weise stellte ich das Bleisalz mit essigsaurem Blei dar. Das Silber- und Baryumsalz waren schwach gelblich gefärbt, während das Bleisalz von rein weisser Farbe war. Um zu erfahren, ob das nicht flüchtige Oxydations-

produkt nur aus einer Säure bestehe, ging ich bei der Darstellung des Silbersalzes so vor, dass ich wiederum fraktioniert fällte und in den einzelnen Fraktionen den Silbergehalt bestimmte. Da derselbe in allen Fraktionen der gleiche war, so war ich nicht mehr im Zweifel, dass hier nur eine Säure vorliege.

Die Bestimmung des Silbergehaltes im Silbersalze wurde als Chlorsilber ausgeführt, um die Säure als solche wieder zu gewinnen; in derselben Absicht wurde der Bleigehalt des Bleisalzes als schwefelsaures Blei bestimmt.

Das Baryumsalz zeigte nach dem Trocknen eine bräunliche Farbe, weshalb ich von einer Baryumbestimmung Abstand nahm.

Bestimmung des Silbergehaltes aus dem Silbersalz.

1) 0,2325 gr. des Salzes wurden nach dem Auflösen in salpetersäurehaltigem Wasser in der Hitze mit Salzsäure gefällt und die Flüssigkeit so lange erhitzt, bis sich das Chlorsilber am Boden des Gefässes gesammelt hatte. Letzteres betrug nach dem Schmelzen 0,1235 gr. = 0,0929 Ag = 39,9 %.
2) 0,1660 gr. ergaben 0,089 Ag Cl = 0,0669 Ag = 40,2 % Ag.

   Das Silbersalz der Oxycaprylsäure würde 40,44 % Silber erfordern.

Bestimmung des Bleigehaltes aus dem Bleisalze.

0,214 gr. des Salzes ergaben nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure 0,1235 gr. $PbSO_4$, ent-

sprechend 0,08429 Pb = 39,29 %. Das Bleisalz der Oxycaprylsäure verlangt 39,42 %.

Schon nachdem es mir gelungen war, die nicht flüchtige Säure von den harzigen Bestandteilen zu reinigen, vermutete ich, dieselbe könnte mit der Oxycaprylsäure identisch sein.

Um jedoch genügende Sicherheit darüber zu erhalten, führte ich die noch vorhandene geringe Menge Säure in das Silbersalz über und erhitzte dasselbe mit der entsprechenden Menge Jodmethyl am Rückflusskühler längere Zeit, um dadurch die Säure in den Esther überzuführen. Nachdem das gebildete Jodsilber durch Abfiltrieren, und das überschüssige Jodmethyl durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt war, blieb der Esther in Form einer dunkel gefärbten Flüssigkeit zurück.

Durch Destillation versuchte ich eine Reinigung herbeizuführen, was aber leider nicht gelang, da sich der Esther bei ca. 225 ° zersetzte und so eine genaue Analysierung unmöglich machte.

Diese leichte Zersetzbarkeit stimmt übrigens mit den von Erlenmayer und Sigl (A 177. 106) angeführten Eigenschaften des Oxycaprylsäureesthers überein.

Aus vorliegender Arbeit geht hervor, dass die Polymerisationsfähigkeit des Propylens aus Propylalkohol beim Einleiten in concentrierte Schwefelsäure eine so energische ist, dass niedere Kohlenwasserstoffe wie Di- und Tripropylene nicht auftreten können. Dagegen entstehen eine sehr grosse Anzahl höher polymerisierter Kohlenwasserstoffe, die aber in so geringer Menge auftreten, dass eine vollständige Trennung von einander unmöglich ist.

Weitere Untersuchungen über gebromte und gechlorte Anetholderivate.

Bräuninger[1]) erhielt bei der Oxydation von Monobromanetholdibromid ($C_{10}H_{11}Br_3O$) ein Keton von der Formel $C_{10}H_{10}Br_2O_2$. Dieses Keton zeigte sich einer weiteren Bromierung fähig, und zwar gelang ihm die Einführung eines Bromatoms in die Seitenkette schon bei Wasserbadtemperatur, die weitere Einführung eines Bromatoms in den Kern erst beim Erhitzen des Ketons im geschlossenen Rohre auf 200°.

Er hätte nun ein Keton von der Formel $C_{10}H_8Br_4O_2$ erhalten sollen, nach seinen Angaben entstand aber bei der zweiten Bromierung kein Keton, sondern ein phenolartiger Körper, indem er annahm, dass der bei der Bromierung entstandene Bromwasserstoff verseifend auf die OCH_3gruppe einwirke unter Bildung einer OHgruppe, so dass also schliesslich ein Körper von der Zusammensetzung

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}OH\\CBr_2COCH_3\end{matrix}$$

entstehe.

[1]) Inaug.-Dissert. über gebromte Anetholderivate, Erlangen.

Im Gegensatz zu dieser Annahme steht die von Mollenkopf[1]), welcher fand, dass bei der Bromierung des von ihm erhaltenen Ketons $C_{10} H_9 Cl Br_2 O_2$ (von dem von Bräuninger dargestellten nur dadurch unterschieden, dass an Stelle eines Bromatoms in der Seitenkette ein Chloratom vorhanden ist), eine Verseifung der OCH_3gruppe nicht eintrete und daher kein Phenol, sondern ein Keton von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{c} O\,C\,H_3 \\ C_6\,H_2\,Br_2 \\ C\,Cl\,Br\,.\,CO\,CH_3 \end{array}$$

sich bilde.

Hierüber nun genaue Aufschlüsse zu geben, welche von den beiden Ansichten die richtige ist, war die Veranlassung zu vorliegender Arbeit.

Bei der Darstellung der verschiedenen Körper, die nötig waren, um zu den fraglichen Ketonen zu gelangen, hielt ich mich der Hauptsache nach an die Angaben von Mollenkopf und Bräuninger.

Darstellung des Monochloranethol.

$$\begin{array}{c} O\,C\,H_3 \\ C_6\,H_4 \\ C_3\,H_4\,Cl. \end{array}$$

Zu 300 gr. Phosphorpentachlorid, welche sich in einem Rundkolben befanden, der wiederum mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand, liess ich portionenweise 200 gr. Anethol mittelst Scheidetrichters zufliessen; nach jedesmaligem Zufliessenlassen trat eine lebhafte Reaktion unter starker Erwärmung und lebhafter Salzsäurebildung ein. Nachdem alles Anethol

---

[1]) Inaug.-Dissert. über gebromte und gechlorte Anetholderivate, Rostock.

zugegeben war, erwärmte ich die Mischung im Wasserbade so lange, bis nach dem Erkalten kein festes Phosphorpentachlorid sich mehr ausschied. Entgegen der Vorschrift von Mollenkopf, der direkt das Chlorid durch Destillation reinigte, und infolge dessen durch teilweise Verharzung eine geringe Ausbeute erzielte, brachte ich das flüssige Reaktionsprodukt allmählich und unter starkem Abkühlen mit Wasser zusammen. Das bei der Chlorierung entstandene Phosphortrichlorid zersetzte sich unter starkem Zischen, während das Monochloranethol sich als schweres Oel am Boden des Gefässes abschied. Mittelst Scheidetrichters trennte ich die wässerige Schichte von dem Oele, löste letzteres in Aether auf und entwässerte die ätherische Lösung durch Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb das Chlorid als gelbes Oel zurück, welches im Vacuum bei ca. 10 mm. Druck zwischen 132 und 135° grösstenteils überdestillierte. Der Rückstand im Fraktionskolben war äusserst gering. Es scheint demnach, dass das Phosphortrichlorid zur Verharzung sehr viel beiträgt, so dass zur Erzielung einer guten Ausbeute dessen Entfernung vor der Destillation geboten ist.

Das Monochloranethol stellte eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit dar, welche noch schwach den Geruch nach Anethol zeigte. Bei längerem Stehen an der Luft entwickelten sich geringe Mengen von Salzsäuredämpfen, die davon herrührten, dass bei der Destillation Spuren eines Anetholdichlorids unzersetzt mit übergingen, die sich nach einiger Zeit in Monochloranethol und Salzsäure spalteten.

Darstellung des Monobromanetholmonochlordibromids.

$$OCH_3$$
$$C_6H_3Br$$
$$CClBr.CHBr.CH_3$$

50 gr. Anetholchlorid wurden in wasserfreiem Aether gelöst und mit der auf zwei Moleküle berechneten Menge Brom (30 cctm) tropfenweise unter vorsichtigem Abkühlen versetzt. Die Zusetzung des Broms soll mindestens eine Stunde in Anspruch nehmen, da sonst die Ausbeute an Bromid sehr beeinträchtigt wird. Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde die nach einiger Zeit vollständig erstarrte Masse zur Entfernung des gebildeten Bromwasserstoffs und des freien Broms kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten durch mehrmaliges Anreiben mit Alkohol gereinigt.

Man erhält so ein zu weiterer Verarbeitung genügend reines Produkt.

Darstellung des Ketons aus Monobromanetholmonochlordibromid.

$$OCH_3$$
$$C_6H_3Br$$
$$CClBrCOCH_3.$$

Mollenkopf hat bei der Oxydation von Monobromanetholmonochlordibromid bei Anwendung der berechneten Menge Chromsäure eine äusserst geringe Ausbeute an Keton erhalten. Der Grund hiezu lag in der Beschaffenheit des Eisessigs, welcher seit einiger Zeit stets mit ziemlich viel Ameisensäure verunreinigt in den Handel kommt. Da ich bei der ersten Oxydation dieselbe schlechte Ausbeute erzielte, stellte

ich behufs weiterer Oxydationen reinen Eisessig dar, indem ich denselben vorher längere Zeit mit doppelchromsaurem Natron und Schwefelsäure am Rückflusskühler behandelte, bis eine Einwirkung der Chromsäure nicht mehr stattfand.

Zur Darstellung des Ketons löste ich 50 gr. des Bromids in Eisessig auf und setzte der Lösung die berechnete Menge (25 gr.) Chromsäure langsam und unter Erwärmung hinzu; es entstand nach jedesmaligem Zusatz von Chromsäure eine lebhafte Reaktion, die von dem Auftreten freien Bromes begleitet war. Nach dem Eingiessen der grün gefärbten Flüssigkeit in Wasser setzte sich das Keton als zähe Masse am Boden des Gefässes ab. Bei der Reinigung des Ketons fand ich, dass die Ausbeute auch in diesem Falle noch keine befriedigende war. Bei weiteren Oxydationen hielt ich mich daher nicht mehr an die berechnete Menge Chromsäure, sondern setzte eben so viel hinzu, als noch freie Bromdämpfe auftraten; ist dies nicht mehr der Fall, so ist die Oxydation beendigt. Das Keton setzte sich beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser als feste hellgelbe Masse zu Boden. Nachdem alles anhängende Chromoxyd durch Waschen mit Wasser entfernt war, wurde das Keton nach vollständigem Trocknen in heissem Alkohol gelöst, woraus es sich beim Erkalten in schönen Nadeln abschied. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Alkohol erhielt ich ein reines Produkt, welches den constanten Schmelzpunkt von 94,5° zeigte. Mollenkopf gibt 93° an.

Höhere Bromierung des Ketons.

Nachdem ich mir ca. 150 gr. des Ketons dargestellt hatte, wurden je 10 gr. davon mit der auf 1 Mole-

kül berechneten Menge Brom (5 gr.) im geschlossenen Rohre auf 150° 4 Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre fand eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung statt. Der Röhreninhalt stellte eine dickflüssige, rotbraune Masse dar, welche, nachdem durch gelindes Erwärmen freies Brom und Bromwasserstoff entfernt waren, auch beim Erkalten zähflüssig blieb, und erst nach dem Anreiben mit Petroläther in einen schmierigen Krystallbrei sich verwandelte.

Bei einer zweiten Bromierung wendete ich eine um 15° höhere Temperatur an, wobei die Masse auch ohne vorheriges Anreiben mit Petroläther krystallinisch erstarrte. Das bromierte Keton löste ich in heissem Petroläther auf, woraus es sich beim Erkalten in sternförmig gruppierten Krystallen ausschied. Nach sechsmaligem Umkrystallysieren aus heissem Petroläther erhielt ich ein vollständig reines Produkt, welches den Schmelzpunkt 92,5° zeigte.

Zunächst handelte es sich um eine genaue Analysierung dieses Körpers.

Chlor- und Brombestimmung.

1) 0,245 gr. Substanz ergaben 0,3920 Ag Br + Ag Cl.

   Aliquoter Teil von 0,3235 erlitt durch Chlorüberleiten eine Gewichtsdifferenz von 0,067, also auf 0,392 Halogensilber berechnet = 0,08118.

   Dies entspricht 0,341 Ag Br und 0,0501 Ag Cl,
   0,341 Ag Br ist = 0,145489 Br = 59,38 % Br.
   0,0501 Ag Cl ist = 0,012391 Cl = 5,05 % Cl.

2) 0,2635 gr. ergaben 0,4215 Ag Br + Ag Cl. Aliquoter Teil von 0,4045 erlitt eine Gewichtsdifferenz von 0,0835.

Daher auf 0,4215 berechnet = 0,08709.
Dies entspricht = 0,3668 Ag Br und 0,0547 Ag Cl.
0,3668 Ag Br = 0,156085 Br = 59,23 % Br.
0,0547 Ag Cl = 0,013531 Cl = 5,14 % Cl.

Elementaranalysen.

1) 0,2655 gr. = { 0,2575 CO_2 = 26,45 % C.
0,0495 H_2O = 2,09 % H.

2) 0,287 gr. = { 0,2795 CO_2 = 26,55 % C.
0,0525 H_2O = 2,03 % H.

Ein Keton von der Formel

O C H_3
C_6 H_2 Br_2
C Cl Br . CO CH_3. würde verlangen:

27,58 % C	statt	gefunden	26,45 %
1,84 % C	„	„	2,06 %
55,10 % Br.	„	„	59,37 %
8,17 % Cl	„	„	5,14 %.

Aus obigen Zahlen ist ersichtlich, dass die Bromierung nicht in normaler Weise verlaufen ist, sondern dass neben dem Eintritt eines Bromatoms auch noch eine teilweise Substitution des Chlors durch Brom stattgefunden hat; es ist dies eine Annahme, die sowohl durch das Ergebnis der Chlor- und Brombestimmung berechtigt ist, als auch dadurch, dass schon Mollenkopf bei der Bromierung des Anetholtrichlorid eine ähnliche Substitution von Chlor durch Brom mit Sicherheit nachgewiesen hat. Dem bromierten Keton dürfte nun nach den Ergebnissen der Analysen folgende Formel beizulegen sein:

O C H_3
C_6 H_2 Br_2
C Cl (^{25}) Br (^{103}) CO CH_3.

Dieselbe würde verlangen:

58,7 % Br	gegenüber	59,23 %
5,58 % Cl	„	5,14 %
26,78 % C.	„	26,55 %
1,78 % H	„	2,06 %.

Bringt man nun dieses Keton mit Natronlauge zusammen, so löst es sich sofort unter deutlicher Erwärmung mit tief dunkelroter Farbe auf, während beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein gelber voluminöser Niederschlag entsteht. Das Filtrat gab mit Silbernitrat einen starken Niederschlag, ein Beweis, dass die Natronlauge verändernd auf das Keton eingewirkt hat, unter Bildung eines neuen Körpers. Da sowohl Chlor als Brom frei gemacht wird, so suchte ich zunächst die frei gemachte Menge Chlor und Brom nachzuweisen, um dadurch für die Annahme der Substitution von Chlor durch Brom einerseits einen weiteren Beweis zu liefern, andererseits aber auch auf die Zusammensetzung des neu sich bildenden Körpers einen Schluss ziehen zu können.

Zu diesem Zweck löste ich 0,596 gr. des Ketons in verdünnter, chemisch reiner Natronlauge, die ich durch Auflösen von metallischem Natrium in destilliertem Wasser dargestellt hatte, auf, übersättigte die Lösung mit verdünnter Salpetersäure und filtrierte den ausgeschiedenen Körper ab; durch öfteres Auswaschen mit heissem Wasser brachte ich alles Chlor- und Bromnatrium in Lösung. Die klare Flüssigkeit versetzte ich nun mit überschüssigem Silbernitrat, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und brachte ihn auf ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filter. Derselbe betrug 0,4620 gr. Ein aliquoter Teil von 0,4005 ergab nach dem Chlorüberleiten 0,0675 Gewichtsdifferenz, also auf 0,4620 gr. berechnet = 0,07786.

Dies entspricht

0,3279 Ag Br = 0,139531 Br = 23,41 % Br
0,1341 Ag Cl = 0,033174 Cl = 5,56 % Cl.

Die Natronlauge wirkt demnach zersetzend auf das Keton in der Weise ein, dass der Chlorrest herausgenommen wird, ferner ein Atom Brom und ausserdem noch die Menge Brom, die an Stelle von Chlor bei der Bromierung eingetreten ist.

Interessant war nun ferner, nachzuweisen, welche Formel dem durch Schwefelsäure wieder ausgeschiedenen Körper zukommt.

Ich möchte hier gleich vorausschicken, dass Bräuninger bei der Behandlung des höher bromierten Ketons $C_{10} H_8 Br_4 O_2$ (dem er die Formel $C_9 H_6 Br_4 O_2$ beilegte), mit Natronlauge nach Uebersättigung mit Schwefelsäure ebenfalls einen gelben Körper erhielt, dessen Identität mit dem von Mollenkopf und mir dargestellten ich später beweisen werde.

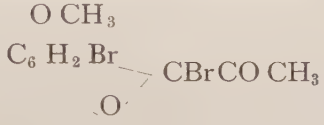
Bräuninger erklärt sich den Vorgang bei der Bildung dieses Körpers derartig, dass sich beim Auflösen des gebromten Ketons (von ihm als Phenol angesehen) in Natronlauge zunächst ein Phenolat bildet, dass das Natronhydrat weiter zwei Bromatome eliminiert und dafür zwei OHgruppen eintreten. Zwei Moleküle des so entstandenen Körpers condensieren sich dann unter Austritt von einem Molekül Wasser zu einem Körper von der Formel:

$$C_6 H_2 Br_2 \begin{cases} OH \\ COH.CO.CH_3 \end{cases} > O$$

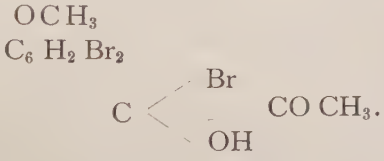
$$C_6 H_2 Br_2 \begin{cases} CO\,H\,CO.CH_3 \\ OH \end{cases}$$

Ich möchte hier schon erwähnen, dass diese Formel schon deshalb in Zweifel gezogen werden muss, weil ich das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in dem gelben Körper nicht annehme, da ich durch Oxydation des von Bräuninger als Phenol bezeichneten Körpers ein Produkt erhalten habe, das in wässeriger, wie alkoholischer Natronlauge vollständig unlöslich ist und mit Acetylchlorid in keiner Weise reaktionsfähig sich gezeigt hat.

Mollenkopf nimmt nun im Gegensatz zu Bräuninger die Bildung eines Körpers von der Formel



an und erklärt die Einwirkung der Natronlauge so, dass das Chloratom in der Seitenkette durch die OH-gruppe ersetzt wird, und so zuerst ein Körper entsteht von der Zusammensetzung



Er nimmt weiter an, dass der Wasserstoff der Hydroxylgruppe, welche zu einem der zwei Bromatome des Kerns in γ-Stellung sich befindet, nun aber sofort mit diesem Bromatom als Bromwasserstoff austritt, während der Sauerstoff der Hydroxylgruppe die Bindung der zwei Kohlenstoffgruppen übernimmt.

Wenn ich nun auch mit der von Mollenkopf aufgestellten Formel des gelben Körpers vollständig mit einverstanden bin, und in der Folge Beweise für die Richtigkeit derselben anführen werde, so kann ich doch die Erklärung für die Bildungsweise des

Körpers insoferne nicht teilen, als die Natronlauge ihren Angriff nicht auf das Chloratom ausübt, sondern auf das Bromatom im Kern; und zwar spricht für diese Annahme der Umstand, dass das Keton vor der höheren Bromierung von Natronlauge nicht angegriffen wird, sondern erst nach Einführung des zweiten Bromatoms eine Zersetzung erleidet.

Es ist demnach als sicher anzunehmen, dass zuerst ein Bromatom im Kern herausgenommen wird, dafür eine OHgruppe eintritt und bei weiterer Einwirkung das Chlor als Chlorwasserstoff herausgenommen wird.

Die leichte Löslichkeit des Ketons in Alkalium und infolge dessen der säureähnliche Charakter, finden ihre Erklärung in der Anwesenheit so vieler negativer Elemente.

Untersuchung des gelben Körpers.

Derselbe stellt ein gelbes, sehr leichtes in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform lösliches Pulver dar. Da es nicht möglich war, dasselbe aus irgend einem Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten, so wurde es zur Reinigung öfters in Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure wieder ausgefällt, schliesslich noch in Benzol aufgelöst und mit Petroläther ausgefällt. Vor dem Auflösen in Benzol ist es nötig, jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen, da es sonst sich zusammenballt und dann von Benzol kaum noch aufgenommen wird. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da es sich bei ca. 185° dunkel färbte und schliesslich zersetzte.

Brombestimmung.

0,246 gr. lieferten 0,275 gr. Ag Br = 0,117021 Br = 47,56% Br anstatt 47,62% Br.

Elementaranalyse.

1) 0,3235 gr. gaben { 0,423 CO_2 = 0,115365 C
0,072 H_2O = 0,008 H.

Dies entspricht

35,66 % C. anstatt 35,72 %
2,47 % H „ 2,38 %.

2) 0,295 gr. = { 0,385 CO_2 = 0,105 C.
0,0665 H_2O = 0,00738 H

= 35,59 % C. und 2,5 % H.

Oxydation des gelben Körpers.

Circa 5 gr. des Körpers wurden allmählich mit einer 5 %igen Kaliumpermanganatlösung versetzt; es trat schon in der Kälte lebhafte Reaktion unter reichlicher Kohlensäureentwicklung ein; ich setzte nun so lange von dem Oxydationsmittel hinzu, bis selbst nach längerem Kochen eine Entfärbung nicht mehr eintrat. Nach dem Abfiltrieren von dem in reichlicher Menge entstandenen Braunstein entstand auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine Trübung, es schien demnach vollständige Oxydation eingetreten zu sein. Da dies aber nach der aufgestellten Formel nicht anzunehmen war, vielmehr die Bildung von Essigsäure als sicher angenommen werden musste, so suchte ich dieselbe im Filtrate durch Destillation zu isolieren und in das Silbersalz überzuführen, was mir auch gelang. 0,1535 gr. des Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,099 gr. Ag., entsprechend 64,4 % Silber anstatt 64,67 %. Dass vollständige Oxydation unter ausschliesslicher Bildung von Kohlensäure, Wasser und Essigsäure stattfand, habe ich dadurch noch nachgewiesen, dass ich eine gewogene Menge des gelben Körpers mit einer Kaliumperman-

ganatlösung behandelte, deren Concentration derartig war, dass je 5 cctm. 1 Molekül Sauerstoff abgaben. Es waren von dieser Lösung ca. 105 cctm. erforderlich, während der Theorie nach 19 Moleküle, also schon 95 cctm., genügen sollten.

Bromierung des gelben Körpers.

2 gr. desselben wurden mit der auf ein Molekül berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre trat lebhafte Bromwasserstoffentwicklung auf, während der Röhreninhalt eine kohlige Masse darstellte. Nun versuchte ich eine Bromierung zu erzielen, indem ich zu der Lösung des Körpers in Aether eine ätherische Lösung von Brom langsam zufliessen liess. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb jedoch ein dunkel gefärbtes Harz zurück, das sich nicht mehr reinigen liess.

Eine Reduktion des gelben Körpers mit Zinkstaub in Eisessiglösung trat selbst nach 4tägigem Kochen nicht ein; ebenso erhielt ich durch Kochen des in das Natriumsalz verwandelten Körpers mit Jodmethyl kein Einwirkungsprodukt. Letzterer Umstand deutet ebenfalls auf das Fehlen von Hydroxylgruppen hin.

Wie ich früher erwähnt, wirkt die Natronlauge auf das Keton $C_{10} H_8 Cl Br_3 O_2$ in der Weise ein, dass ein Bromatom im Kern und ein Chloratom in der Seitenkette herausgenommen wird; bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Keton $C_{10} H_8 Br_4 O$ werden in analoger Weise ein Bromatom im Kern und ein weiteres in der Seitenkette eliminiert. Gegenüber diesem Verhalten war es nun von Inter-

esse zu erfahren, wie sich diese Ketone bei der Oxydation verhalten würden.

Oxydation des bromierten Ketons

$C_{10}\ H_8\ Cl\ Br_3\ O_2$.

2 Gramm des Körpers wurden in Eisessig gelöst und mit kleinen Mengen Chromsäure allmählich versetzt; schon nach gelindem Erwärmen trat lebhafte Reaktion ein unter Entweichen von Bromdämpfen. Da ich bei der Oxydation eine bestimmte Menge Chromsäure nicht anwenden konnte, und zwar aus dem Grunde, weil nicht vorauszusehen war, in welchem Sinne die Oxydation verlaufen würde, so setzte ich ebenso viel Chromsäure hinzu, als noch freies Brom auftrat. Das Oxydationsprodukt hatte sich nach Beendigung der Reaktion am Boden der Schale abgeschieden, und konnte die überstehende Flüssigkeit direkt abgegossen werden.

Der neue Körper stellte nach dem Erkalten eine rötlich gefärbte, vollständig harte Kruste dar, welche durch Auskochen mit Wasser von dem anhaftenden Chromoxyd gereinigt wurde.

Nach dem Trocknen zeigte es sich löslich in Aether, Benzol, unlöslich in Alkohol, Petroläther, Chloroform etc. Schon das Aussehen des Körpers liess darauf schliessen, dass er sich aus Lösungen nicht auskrystallisieren liess, und in der That schied er sich aus seinen Lösungen als feste amorphe Masse wieder aus.

Behufs Reinigung wurde der Körper öfters in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Im gereinigten Zustande stellte er ein vollständig weisses, sehr leichtes hykroskopisches Pulver dar. Ein Schmelzpunkt liess sich auch hier nicht bestimmen, da bei ca. 190° Zersetzung eintrat.

In wässriger, sowie alkoholischer Natronlauge zeigte sich der Körper vollständig unlöslich.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat trat völlige Zerstörung ein.

Chlor- und Brombestimmung.

0,2395 gr. gaben 0,3585 gr. Ag Br + Ag Cl. Aliquoter Teil von 0,3270 erlitt durch Chlor 0,0645 Gewichtsabnahme; daher auf 0,3585 berechnet = 0,070713. Dies entspricht

0,2978 Ag Br = 0,126723 Br = 52,9% Br.
0,0607 Ag Cl = 0,015016 Cl = 6,2% Cl.

Elementaranalyse.

1) 0,2315 gr. = { 0,2445 CO_2 = 0,0666818 C.
0,0425 H_2O = 0,004722 H.
= 28,80% C und 2,03% H.

2) 0,2235 gr. = { 0,2355 CO_2 = 0,064227 C.
0,0415 H_2O = 0,004111 H
= 28,73% C und 1,82% H.

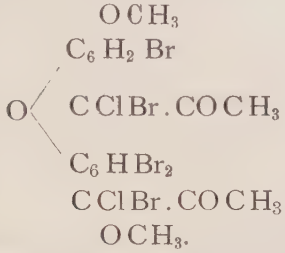
Diese Zahlen lassen erkennen, dass bei der Oxydation des gebromten Ketons, trotzdem dass freies Brom aufgetreten ist, der Bromgehalt des neuen Körpers ein viel grösserer, der Kohlenstoffgehalt dagegen ein entsprechend niedrigerer geworden ist.

Es liess sich daher leicht der Schluss daraus ziehen, dass durch die Oxydation des Ketons eine Condensation eingetreten ist, und zwar in der Weise, dass sich zwei Moleküle des ursprünglichen Körpers unter Austritt von Bromwasserstoff und Eintritt zweier Hydroxylgruppen verbunden haben, und dass schliesslich unter Wasserabspaltung ein Körper von folgender Zusammensetzung entstanden ist:

Aus zwei Molekülen

O C H_3
$C_6 H_2 Br_2$
C Cl Br. CO C H_3

ist unter Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff nachstehender Körper entstanden:

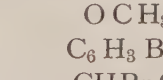


Dieser Körper würde unter Berücksichtigung der teilweisen Substitution von Chlor durch Brom, wie ich sie im gebromten Keton nachgewiesen habe, erfordern:

53,4 %	Br	statt gefunden	52,9 %
6,01 %	Cl	» »	6,2 %
28,8 %	C	» »	28,7 %
1,8 %	H	» »	2,03 %.

Nunmehr war es mir von Interesse, zu erfahren, ob das chlorfreie Keton, das ja in seinem chemischen Verhalten, namentlich den Alkalien gegenüber, sich ganz analog verhielt, durch Oxydation mit Chromsäure ebenfalls eine Condensation eingehen würde. Um nun zu diesem chlorfreien Keton zu gelangen war es zunächst nötig, folgende Körper in grösserer Menge darzustellen.

Darstellung des Monobromanetholdibromids.



40 gr. Anethol wurden in der zweifachen Menge Aethers, der vorher durch Behandeln mit Chlorcalcium und metallischem Natrium entwässert war, gelöst, und in diese Lösung unter vorsichtigem Abkühlen 26 cctm. Brom möglichst langsam zufliessen gelassen.

Nachdem alles Brom zugegeben war, liess ich den Aether an der Luft verdunsten, wobei das Bromid als rotbrauner Krystallbrei zurückblieb, der durch Anreiben mit Alkohol gereinigt wurde.

Darstellung des Ketons aus Monobromanetholdibromid.

$$\begin{array}{l} O\,C\,H_3 \\ C_6\,H_3\,Br \\ C\,H\,Br\,CO\,CH_3. \end{array}$$

50 gr. Monobromanetholdibromid wurden in offener Schale in genügender Menge Eisessig gelöst, und da die von Bräuninger angegebene Menge Chromsäure nicht hinreichte zur vollständigen Oxydation, mit so viel Chromsäure versetzt, bis kein freies Brom mehr auftrat. Nach dem Eingiessen der grün gefärbten Flüssigkeit in Wasser schied sich das Keton als gelblich gefärbter, fester Niederschlag aus. Nach dem Abwaschen mit Wasser wurde der getrocknete Niederschlag in heissem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten das Keton in schönen weissen Nadeln abschied, welche nach nochmaliger Reinigung den von Bräuninger angegebenen Schmelzpunkt von 99° zeigten.

Höhere Bromierung des Ketons $C_{10}\,H_{10}\,Br_2\,O_2$.

Bräuninger gibt an, dass die Einführung eines Bromatoms schon im Wasserbade und im offenen Kolben vor sich gehe.

50 gr. des Ketons aus Monobromanetholdibromid wurden mit der berechneten Menge Brom (25 gr.) in einen Rundkolben, der mit einem Rückflusskühler in Verbindung war, zusammengebracht. Es trat hiebei nicht sofort, wie Bräuninger angibt, eine Reaktion ein, sondern die Einwirkung des Broms

erfolgte erst, als die Temperatur des Wasserbades auf Siedhitze gestiegen war, und zwar so plötzlich, dass die ganze Reaktion innerhalb weniger Sekunden unter Auftreten reichlicher Bromwasserstoffdämpfe beendigt war. Durch Erhitzen des Kolbens auf dem Wasserbade wurde der Bromwasserstoff und das freie Brom verjagt, und hierauf das Produkt aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es bildete schöne lange Nadeln von dem Schmelzpunkt 103°.

Um sicher zu sein, dass das Brom auch vollständig aufgenommen war, wurde eine Brombestimmung vorgenommen. 0,2145 gr. ergaben 0,3005 Ag Br = 0,127872 Br = 59,61 % anstatt 59,85 %.

Weitere Bromierung des Ketons C_{10} H_9 Br_3 O_2.

Dieselbe verlief in ähnlicher Weise wie die des chlorhaltigen Ketons.

10 gr. des Ketons wurden im geschlossenen Rohre mit der berechneten Menge Brom nach Angabe von Bräuninger zunächst bis 150°, und nachdem der gebildete Bromwasserstoff herausgelassen war, 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, wobei wiederum lebhafte Bromwasserstoffentwicklung eintrat. Der Röhreninhalt zeigte eine dickflüssige rotbraune Masse, die selbst nach langem Stehen nicht erstarrte und erst nach dem Anreiben mit Petroläther sich in einen schmierigen Krystallbrei verwandelte. Beim Auflösen in heissem Petroläther schied sich nach dem Erkalten nur eine geringe Menge krystallinisch ab, während beim Verdunsten des Petroläthers eine dickflüssige Masse zurückblieb.

Da ich annahm, dass die schlechte Ausbeute der zu hohen Temperatur zuzuschreiben sei, erhitzte

ich eine zweite Portion direkt 4 Stunden lang auf 160°, wobei nach dem Erkalten der Inhalt der Röhre vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrte, und so eine befriedigende Ausbeute lieferte.

Das Keton stellte im gereinigten Zustande beinahe weisse sternförmig gruppierte Nadeln dar vom Schmelzpunkt 78°; es war leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform.

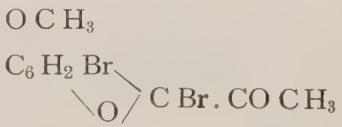
Zunächst wurde wieder ein Teil des gebromten Ketons in Natronlauge gelöst, und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wurde gut ausgetrocknet und mittelst mehrmaligem Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Nach dem Trocknen stellte der Niederschlag ein gelbes, amorphes Pulver dar, welches sehr leicht löslich war in Aether, Alkohol, Chloroform, unlöslich dagegen in Petroläther.

Eine Brombestimmung lieferte aus 0,1975 gr = 0,2205 Ag Br = 0,0938297 Br = 47,50 Br.

Elementaranalyse.

0,2025 gr. ergab { 0,202 CO_2 = 35,28 % C. / 0,0485 H_2O = 2,6 % H.

Vergleicht man nun diese Zahlen mit denen des aus dem chlorhaltigen Keton erhaltenen Körpers, so ersieht man hieraus, dass beide Körper identisch sind, und dass demnach dem gelben Körper aus dem Keton $C_{10}\ H_8\ Cl\ Br_3\ O_2$, und dem aus dem Keton $C_{10}\ H_8\ Br_4\ O_2$ die Formel



zukommt.

Oxydation des gebromten Ketons

$C_{10}\ H_8\ Br_4\ O_2$.

Wie ich schon früher erwähnt, erhielt ich durch Oxydation des chlorhaltigen Ketons $C_{10}\ H_8\ Cl\ Br_3\ O_2$ mittelst Chromsäure ein Condensationsprodukt. Es war demnach zu erwarten, dass das chlorfreie Keton sich in ähnlicher Weise bei der Oxydation verhalten würde. Circa 5 gr. des Ketons wurden in Eisessig gelöst und in offener Schale unter Erwärmen so lange mit Chromsäure versetzt, bis kein freies Brom mehr auftrat; in dem Masse, als die Oxydation vor sich ging, schied sich der neue Körper als rotbraune Masse ab, so dass die überstehende Flüssigkeit abgegossen werden konnte. Die nach dem Erkalten vollständig hart gewordene Masse wurde durch Erwärmen mit Wasser von dem anhängenden Chromoxyd befreit, und da sie nicht krystallisiert erhalten werden konnte, durch mehrmaliges Auflösen in Benzol und Wiederausfällen mit Petroläther gereinigt. Es stellte im gereinigten Zustande ein weisses, amorphes, sehr leichtes Pulver dar, leicht löslich in Aether und Benzol, beinahe vollständig unlöslich in Alkohol und Petroläther. Ein Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, da der Körper bei ca. 180° sich zersetzte. In wässriger, wie in alkoholischer Natronlauge war es vollständig unlöslich.

Brombestimmung.

1) 0,249 gr. ergaben 0,3645 $AgBr = 62{,}2\%$ Br.
2) 0,2155 gr. » 0,3165 $AgBr = 62{,}4\%$ Br.

Elementaranalyse.

1) 0,330 gr. = { 0,3205 $CO_2 = 26{,}4\%$ C. / 0,058 $H_2O = 1{,}9\%$ H.
2) 0,2735 gr. = { 0,2645 gr. $CO_2 = 26{,}3\%$ C. / 0,0465 $H_2O = 1{,}8\%$ H.

Aus diesen Analysen geht demnach hervor, dass in gleicher Weise wie bei der Oxydation des chlorhaltigen Ketons auch hier ein Condensationsprodukt entstanden ist, dem folgende Formel zukommt:

$$O\,C\,H_3$$
$$C_6\,H\,Br_2$$
$$O\langle\ C\,Br_2\ CO\,CH_3$$
$$C_6\,H_2\,Br$$
$$C\,Br_2\,CO\,CH_3$$
$$O\,C\,H_3.$$

Dieselbe verlangt:

26,8%	C	statt gefunden	26,4%
1,6%	H	» »	1,8%
62,5%	Br	» »	62,4%.

Einwirkung von Acetylchlorid auf das oxydierte Keton.

2 gr. des Körpers wurden mit einer überschüssigen Menge Acetylchlorid im geschlossenen Rohre zuerst längere Zeit auf 100°, und als keine Einwirkung stattfand, mehrere Stunden auf 130° erhitzt.

Eine Brombestimmung lieferte aus 0,233 gr. = 0,3415 Ag Br = 62,3% Br. Acetylchlorid wirkte demnach auf das oxydierte Keton nicht ein, das Vorhandensein einer OHgruppe ist demnach ausgeschlossen.

Höhere Bromierung des oxydierten Ketons.

5 gr. des Körpers wurden mit der auf ein Molekül berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt, und als bei dieser Temperatur keine Einwirkung stattfand, dieselbe auf 180° ge-

steigert und 4 Stunden lang angehalten. Beim Oeffnen der Röhre traten reichliche Bromwasserstoffdämpfe auf, denen noch freies Brom beigemengt war. Der Inhalt der Röhre stellte nach dem Erkalten eine rotbraune, durchsichtige vollständig harte Masse dar. Behufs Reinigung wurde dieselbe in Benzol gelöst und durch Petroläther wieder ausgefällt. Im reinen Zustande stellte es ein Pulver dar, welches sich von dem früheren nicht unterscheiden liess.

Brombestimmung.

1) 0,202 gr. ergaben 0,2805 Ag Br = 59,08 % Br.
2) 0,2615 gr. » 0,363 Ag Br = 59,07 % Br.

Elementaranalyse.

1) 0,233 gr. = { 0,2500 CO_2 = 29,2 % C. / 0,044 H_2O = 2,09 % H.
2) 0,2465 gr. = { 0,2655 CO_2 = 29,3 % C. / 0,0475 H_2O = 2,1 % H.

Vergleicht man nun diese Zahlen mit denen vor der Bromierung des Körpers, so findet man, dass der Bromgehalt trotz der (scheinbaren) Einwirkung von Brom ein niedrigerer, der Kohlenstoffgehalt dagegen ein höherer geworden ist. Es lag deshalb die Vermutung sehr nahe, dass das Brom auf den Körper gar nicht eingewirkt hat, sondern dass infolge der hohen Temperatur eine Zersetzung des Körpers in der Weise stattfand, dass im Molekül eine Bromwasserstoffabspaltung erfolgte.

Um hierüber Sicherheit zu erhalten, erhitzte ich eine kleine Menge des Ketons für sich im geschlossenen Rohre auf 190°, wobei beim Oeffnen der Röhre ebenfalls reichliche Bromwasserstoffdämpfe auftraten. Eine mit diesem Körper vorgenommene Brombestimmung ergab aus 0,2675 gr. 0,374 Ag Br, was einem Bromgehalt von 59,4 entspricht.

Aus dem oxydierten Körper entsteht demnach beim Erhitzen auf 180—190° unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein neuer Körper von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{ll} & OCH_3 \\ & C_6HBr \\ O\langle & CBr_2\,CO\,CH_3 \\ & C_6HBr \\ & CBr\ \ CO\,CH_3 \\ & OCH_3. \end{array}$$

Derselbe würde erfordern:

29,4 % C	anstatt	gefunden	29,2 % C.
1,7 % H	»	»	2,09 %
58,9 % Br	»	»	59,08 %.

Behandlung dieses Körpers mit Zinkstaub.

2 gr. des Körpers wurden mit der zehnfachen Menge Zinkstaub gemischt und in einer schwer schmelzbaren, hinten zugeschmolzenen Glasröhre im Verbrennungsofen erhitzt. Nach einiger Zeit setzten sich vorne an der Röhre kleine Tröpfchen eines gelblich gefärbten Oeles an. Behufs Gewinnung desselben wurde der Röhreninhalt nach dem Erkalten mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben blieb ein gelblich gefärbtes Oel zurück, welches deutlichen Geruch nach Phenol zeigte, und auf der Zunge einen brennenden Geschmack erzeugte. Leider war es des geringen Materials wegen unmöglich, eine nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers anzustellen.